

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-201263

(43)Date of publication of application : 18.07.2003

(51)Int.Cl.

C07C 41/30
C07C 2/86
C07C 15/38
C07C 43/20
C07D295/12
C07D487/14
C07D493/12
C07D493/20
// C07B 61/00

(21)Application number : 2001-400424

(71)Applicant : SANKIO CHEMICAL CO LTD
FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.2001

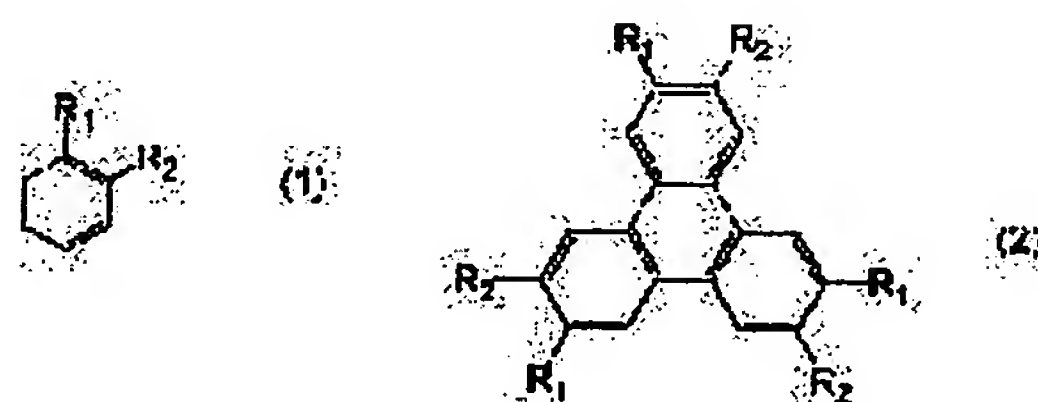
(72)Inventor : ISHII YUKO
SONODA TAKAYUKI
GOTOU HARUYOSHI

(54) METHOD FOR PRODUCING TRIPHENYLENE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an industrially useful 2,3,6,7,10,11-substituted triphenylene compound in high yield and purity within a short reaction time without using an exclusive apparatus.

SOLUTION: The triphenylene compound of formula (2) is produced by reacting a 1,2-disubstituted benzene of formula (1) with an oxidizing agent in the presence of a protonic acid in a mixed solvent composed of 1-15 pts.vol. of water added to 100 pts.vol. of an organic solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-201263

(P2003-201263A)

(43) 公開日 平成15年7月18日 (2003.7.18)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 7 C 41/30		C 0 7 C 41/30	4 C 0 5 0
2/86		2/86	4 C 0 7 1
15/38		15/38	4 H 0 0 6
43/20		43/20	A 4 H 0 3 9
C 0 7 D 285/12		C 0 7 D 285/12	Z
審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-400424 (P2001-400424)

(22) 出願日 平成13年12月28日 (2001.12.28)

(71) 出願人 000175607

三協化学株式会社

東京都中央区京橋1丁目1-1

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県高尾市中沼210番地

(72) 発明者 石井 優子

神奈川県平塚市東八幡5-2-3 三協化

学株式会社合成化学研究所内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

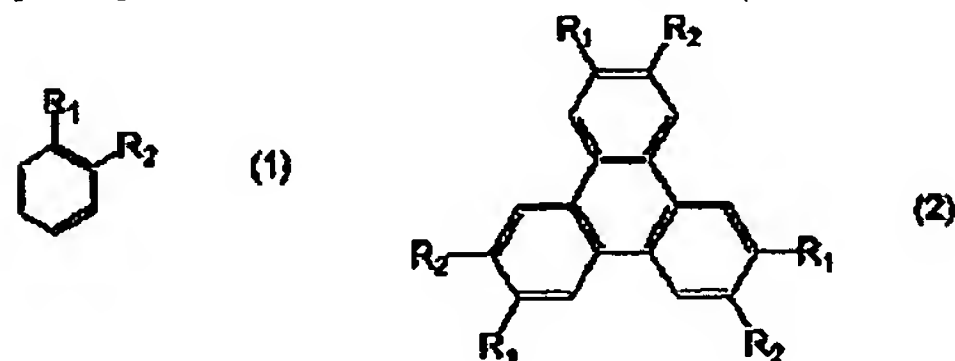
(54) 【発明の名称】 トリフェニレン化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 工業的に有用であり、専用設備が不要で、反応時間が短く、高収率、高純度の2, 3, 6, 7, 10, 11-置換トリフェニレン化合物を製造する。

【解決手段】 式(1)の1, 2-ジ置換ベンゼンと酸化剤とを、有機溶媒と該有機溶媒に対し体積比で1/100~15/100の比率で添加された水との混合溶媒中で、かつプロトン酸の存在下で反応させて、式(2)のトリフェニレン化合物を製造する。

【化1】



(2)

特開2003-201263

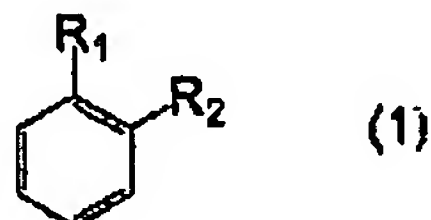
1

2

【特許請求の範囲】

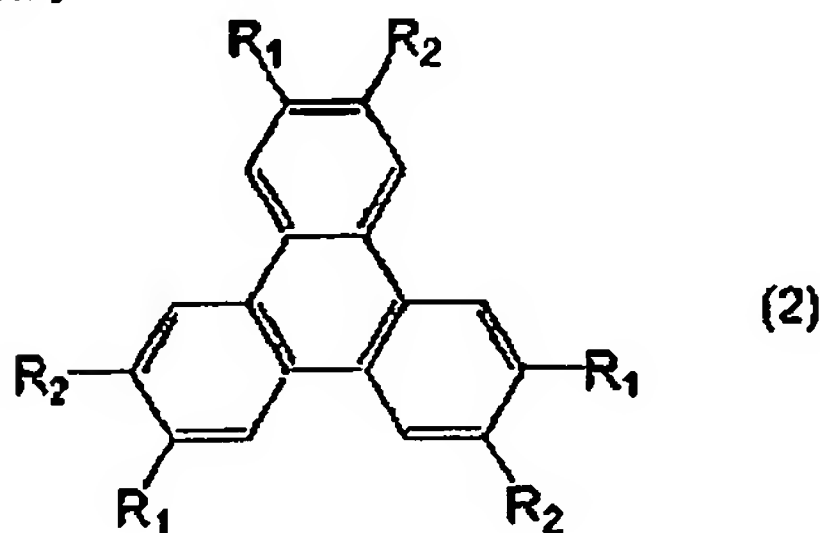
【請求項1】 1, 2-ジ置換ベンゼンと酸化剤とを反応させてトリフェニレン化合物を製造するにおいて、該1, 2-ジ置換ベンゼンが下記一般式(1)で表される化合物であり、有機溶媒と該有機溶媒に対し体積比で1/100～15/100の比率で添加された水との混合溶媒を使用し、かつ添加されたプロトン酸の存在下で反応させることを特徴とする下記一般式(2)で表されるトリフェニレン化合物の製造方法。

【化1】



(式(1)中、R₁およびR₂は同一でも異なってもよく、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアルキニル基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアシルオキシ基、アルキル基で置換されたアミノ基、アルキル基で置換されたカルボニルアミノ基、アルキル基で置換されたスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキル基で置換されたカルバモイル基、またはアルキル基で置換されたカルバモイルオキシ基を表す。また、R₁とR₂は互いに結合して、炭素原子、酸素原子および窒素原子からなる環の少なくとも1つと共に環を形成しても良い。)

【化2】



(式中R₁およびR₂はそれぞれ上記と同じ意味を有する。)

【請求項2】 用いるプロトン酸が無機または有機スルホン酸であることを特徴とする請求項1記載のトリフェニレン化合物の製造方法。

【請求項3】 用いる酸化剤が気体のハロゲン化第二鉄類であることを特徴とする請求項1または2に記載のトリフェニレン化合物の製造方法。

【請求項4】 有機溶媒がハロゲン化芳香族炭化水素であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のトリフェニレン化合物の製造方法。

【請求項5】 反応系中に、水を最後に添加することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のトリフ

ェニレン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はディスコティック液晶の母核として有用な2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ置換トリフェニレン化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】トリフェニレン誘導体は、液晶分野において、光学的な機能性素子の形成に有効なディスコティックネマティック相を形成し易く、様々な研究がなされており、このトリフェニレン誘導体、特に2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ置換トリフェニレン化合物については、製造方法が種々発表されている。例えば、70%硫酸と無水塩化第二鉄を混合した後に1, 2-ジアルコキシベンゼンを作用させて酸化カップリングを行い、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアルコキシトリフェニレン化合物を得る方法(Synthesis, 477(1994))が開示されている。また、より好ましい方法として、1, 2-ジアルコキシベンゼンと塩化第二鉄水溶液の混合物中に濃硫酸を添加し、酸化カップリングを行う方法(特開平7-330650号)が開示されている。しかしながら、いずれの方法も大量の硫酸を用いるために大きなスケールでの取扱いが困難であること、排水の中和にアルカリが多量必要であり工業化には不向きであること等、問題点が多い。

【0003】一方、ハロゲン化炭化水素中で1, 2-ジアルコキシベンゼンと塩化第二鉄とを反応させて酸化カップリングを行う方法(特開平9-40596号)が開示されている。しかしながら、この方法では反応時間が長く、20時間以上もの反応時間が必要である。また、反応溶媒にジクロロメタンを用いており、環境上の問題から専用設備が必要である。一方、有機溶媒中で1, 2-ジ置換ベンゼンと塩化第二鉄とを反応させて酸化カップリングを行い、更に還元剤としてメタノールを反応させる方法(特表平9-502164号)が報告されている。しかしながら、この方法でも反応溶媒にジクロロメタンを用いており環境上問題があること、反応中に有害なアルデヒドが発生するため、やはり専用設備が必要であること等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、工業的に有用であり、専用設備が不要で、反応時間が短く、高収率、高純度の2, 3, 6, 7, 10, 11-置換トリフェニレン化合物の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成すべく検討を行った結果、下記の製造方法を見出し、本発明をなすに至った。すなわち、本発明は、下記の構成により達成されることが見出された。

【0006】1) 1, 2-ジ置換ベンゼンと酸化剤とを

(3)

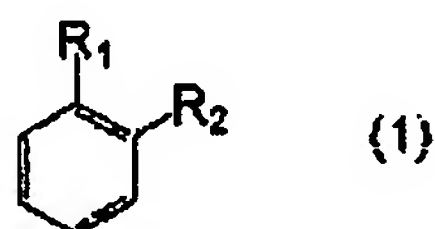
特開2003-201263

3

反応させてトリフェニレン化合物を製造するにおいて、該1,2-ジ置換ベンゼンが下記一般式(1)で表される化合物であり、有機溶媒と該有機溶媒に対し体積比で1/100~15/100の比率で添加された水との混合溶媒を使用し、かつ添加されたプロトン酸の存在下で反応させることを特徴とする下記一般式(2)で表されるトリフェニレン化合物の製造方法。

【0007】

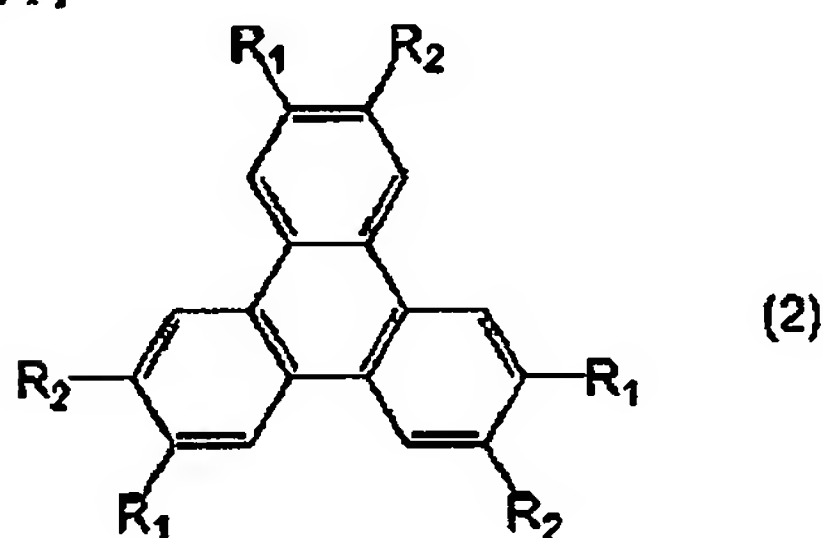
〔化3〕



【0008】(式(1)中、R₁およびR₂は同一でも異なってもよく、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアルキニル基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアシルオキシ基、アルキル基で置換されたアミノ基、アルキル基で置換されたカルボニルアミノ基、アルキル基で置換されたスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキル基で置換されたカルバモイル基、またはアルキル基で置換されたカルバモイルオキシ基を表す。また、R₁とR₂は互いに結合して、炭素原子、酸素原子および窒素原子からなる群の少なくとも1つと共に環を形成しても良い。)

【0009】

〔化4〕



【0010】(式(2)中、R₁およびR₂はそれぞれ上記と同じ意味を有する。)

【0011】2) 添加されたプロトン酸が無機または有機スルホン酸であることを特徴とする上記1)に記載のトリフェニレン化合物の製造方法。

3) 用いる酸化剤が無水のハロゲン化第二鉄類であることを特徴とする上記1)または2)に記載のトリフェニレン化合物の製造方法。

【0012】4) 有機溶媒がハロゲン化芳香族炭化水素であることを特徴とする上記1)~3)のいずれかに記載のトリフェニレン化合物の製造方法。

5) 反応系中に、水を最後に添加することを特徴とする上記1)~4)のいずれかに記載のトリフェニレン化合物

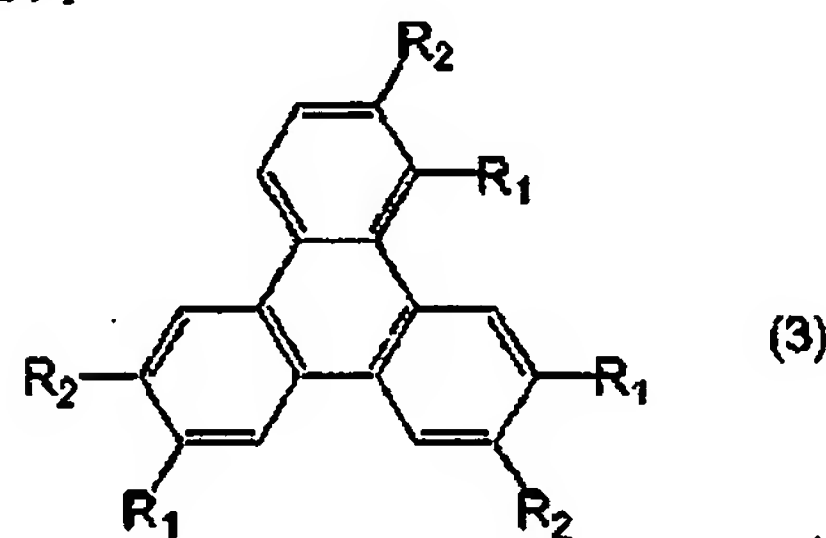
物の製造方法。

【0013】本発明において、反応系に水を添加することによる効果は反応時間の著しい短縮である。水を添加しない場合、反応時間は20時間かそれ以上かかる。しかし、水を添加することにより、10℃以下で反応した場合2~4時間で反応が完結する。これらの効果については、反応機構等は不明であり全く予期できない事であるが、反応時間を格段に短縮することが可能である。

【0014】また、本発明では、酸を添加することによって反応で生じる異性体を抑制することが可能である。酸不在下ではこのような抑制効果は観察されず、この効果についても、作用機構は不明である。なお、生じる異性体の一例を以下に示す。

【0015】

〔化5〕



【0016】(式(3)中、R₁およびR₂はそれぞれ上記と同じ意味を有する。)

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明について更に詳しく説明する。一般式(1)および一般式(2)で表される化合物中、R₁およびR₂は同一でも異なってもよく、具体的にはメチル、エチル、n-ヘキシル、n-デシル等の直鎖アルキル基(好ましくはC1~C36、更に好ましくはC1~C24); iso-プロピル、tert-ブチル等の分岐アルキル基(好ましくはC1~C36、更に好ましくはC1~C20); シクロペンチル、シクロヘキシル等の環状アルキル基(好ましくはC3~C8、更に好ましくはC4~C6); ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル等のアルケニル基(好ましくはC1~C24、更に好ましくはC1~C16); エチニル、1-プロピニル、1-ブチニル等のアルキニル基(好ましくはC1~C24、更に好ましくはC1~C16); メトキシ、エトキシ、tert-ブトキシ、n-ヘキシルオキシ、n-ドデシルオキシ等のアルコキシ基(好ましくはC1~C36、更に好ましくはC1~C24); アセチルオキシ、n-ヘキシルカルボニルオキシ等のアシルオキシ基(好ましくはC2~C25、更に好ましくはC2~C13); N-メチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N-ヘキシルアミノ、N、N-ジオクチルアミノ等の、アルキル基(好ましくはC1~C36、更に好ましくはC1~C24)でモノまたはジ置換

(4)

特開2003-201263

5

されたアミノ基；アセチルアミノ、*tert*-ブチルカルボニルアミノ、*n*-オクチルカルボニルアミノ等の、アルキル基（好ましくはC1～C36、更に好ましくはC1～C24）で置換されたカルボニルアミノ基；メチルスルホニルアミノ、*iso*-プロピルスルホニルアミノ、*n*-ヘキシルスルホニルアミノ、*n*-ドデシルスルホニルアミノ等の、アルキル基（好ましくはC1～C36、更に好ましくはC1～C24）で置換されたスルホニルアミノ基；N-メチルカルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル、N-デシルカルバモイル、N、N-ジドデシルカルバモイル等の、アルキル基（好ましくはC1～C36、更に好ましくはC1～C24）でモノまたはジ置換されたカルバモイル基；メトキシカルボニルアミノ、*tert*-ブトキシカルボニルアミノ、オクチルオキシカルボニルアミノ等の、好ましくはC1～C36、更に好ましくはC1～C24のアルコキシカルボニルアミノ基；N-エチルカルバモイルオキシ、N、N-ジブトキシカルバモイルオキシ、N-ドデシルカルバモイルオキシ等の、アルキル基（好ましくはC1～C36、更に好ましくはC1～C24）でモノまたはジ置換されたカルバモイルオキシ基が挙げられる。好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アルキル基でジ置換されたカルバモイルオキシ基であり、更に好ましくはアルコキシ基である。

6

【0018】これらの基は置換基を有していてもよい。置換基は反応に関与しないものならば何でも良く、例えばアルキル基（好ましくはC1～C36、更に好ましくはC1～C24）、アルケニル基（好ましくはC1～C24、更に好ましくはC1～C16）、アルキニル基（好ましくはC1～C24、更に好ましくはC1～C16）、アルコキシ基（好ましくはC1～C36、更に好ましくはC1～C24）、アシルオキシ基（好ましくはC1～C36、更に好ましくはC1～C24）、アシルアミノ基、飽和ヘテロ環残基（ピペリジル、ピロリジン、モルホリル、ピペラジール等）、ハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素等）が挙げられる。好ましい置換基は用途によって異なるが、本発明においては、好ましくは非置換の場合である。

【0019】また、R₁とR₂は互いに結合して、炭素原子、酸素原子および窒素原子からなる群の少なくとも1つと共に環を形成しても良い。具体的にはシクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、イミダゾリジン環、ジオキサラン環等が挙げられる。

【0020】本発明で合成される一般式（2）で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明がこれに限定されるわけではない。

【0021】

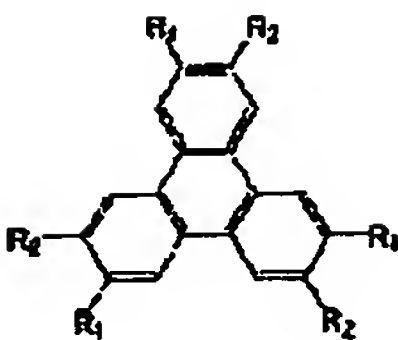
【表1】

7

(5)

特開2003-201263

8



化合物No	R ₁	R ₂
1	-CH ₃	-CH ₃
2	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
3	-C ₄ H ₉ -t	-C ₄ H ₉ -t
4	-C ₆ H ₁₃ -n	-C ₆ H ₁₃ -n
5	-C ₁₄ H ₂₉ -n	-C ₁₄ H ₂₉ -n
6	-OH ₃	-C ₃ H ₇ -n
7	-C ₁₀ H ₂₁ -n	-C ₃ H ₇ -i
8	-CH=CH ₂	-CH=CH ₂
9	-O(CH ₂)=CH ₂	-C(CH ₃)=CH ₂
10	-CH=CH-CH ₂ -CH ₃	-CH=CH-CH ₂ -CH ₃
11	-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	-CH ₃
12	-C≡CH	-C≡CH
13	-CH ₂ CH ₂ -C≡C-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -C≡C-CH ₂ CH ₃
14	-OCH ₃	-OCH ₃
15	-OC ₆ H ₁₃ -n	-OC ₆ H ₁₃ -n
16	-OC ₁₀ H ₂₁ -n	-OC ₁₀ H ₂₁ -n
17	-OC ₂₂ H ₄₅ -n	-OC ₂₂ H ₄₅ -n
18	-OCH ₃	-OC ₁₂ H ₂₅ -n
19	-OC ₆ H ₁₃ -i	-CH ₃
20	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃
21	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ Br	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ Br
22	-OCOCH ₃	-OCOCH ₃

[0022]


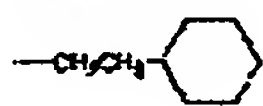
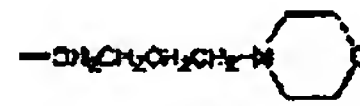
【表2】

(5)

特開2003-201263

9

10

化合物	R ₁	R ₂
23	$-\text{OCOC}_2\text{H}_5-n$	$-\text{OCOC}_2\text{H}_5-n$
24	$-\text{OCOC}_{10}\text{H}_{21}-n$	$-\text{OCOC}_{10}\text{H}_{21}-n$
25	$-\text{NHCH}_3$	$-\text{NHCH}_3$
26	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
27	$-\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}-n)_2$	$-\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}-n)_2$
28	$-\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}-1)_2$	$-\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}-1)_2$
29	$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$
30	$-\text{CONHC}_2\text{H}_5$	$-\text{CONHC}_2\text{H}_5$
31	$-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5-n)_2$	$-\text{CH}_2\text{I}$
32	$-\text{NHCOOCH}_3$	$-\text{NHCOOCH}_3$
33	$-\text{NHCOOC}_2\text{H}_5-n$	$-\text{NHCOOC}_2\text{H}_5-n$
34	$-\text{NHCOOC}_{10}\text{H}_{21}-1$	$-\text{NHCOOC}_{10}\text{H}_{21}-1$
35	$-\text{OCON}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCON}(\text{CH}_3)_2$
36	$-\text{OCON}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}-n)_2$	$-\text{OCON}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}-n)_2$
37	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$
38		
39	$-\text{C}_2\text{H}_5$	
40	$-(\text{CH}_2)_6\text{NHCOCH}_3$	$-(\text{CH}_2)_6\text{NHCOCH}_3$
41	$-\text{NHCOCH}_3$	$-\text{NHCOCH}_3$
42	$-\text{NHCOOC}_2\text{H}_5-t$	$-\text{NHCOOC}_2\text{H}_5-t$
43	$-\text{NHCOOC}_{10}\text{H}_{21}-n$	$-\text{NHCOOC}_{10}\text{H}_{21}-n$
44	$-\text{NHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
45	$-\text{NHSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}-n$	$-\text{NHSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}-n$
46	$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NHSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}-1$
47	$-\text{NHCOOC}_2\text{H}_5-n$	$-\text{CH}_3$

[0023]

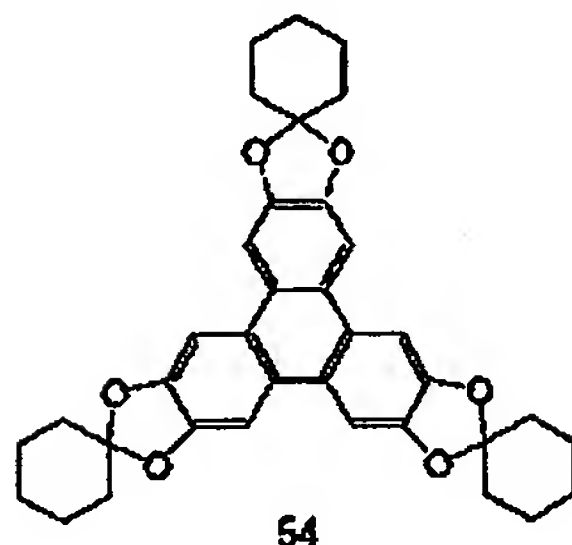
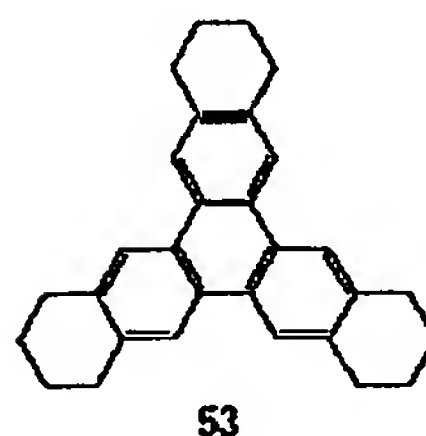
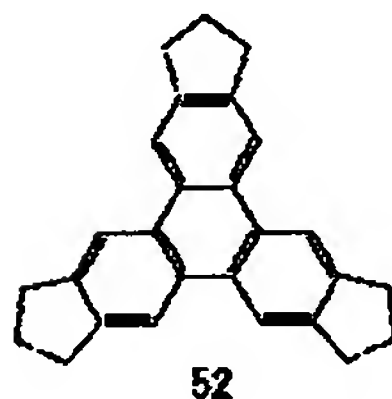
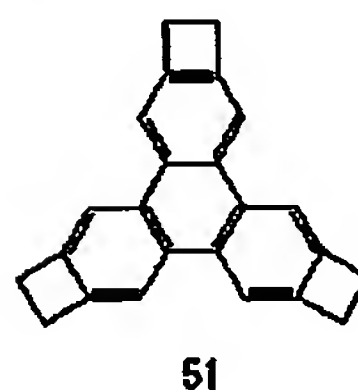
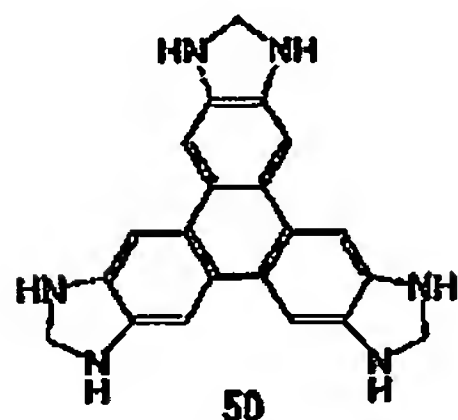
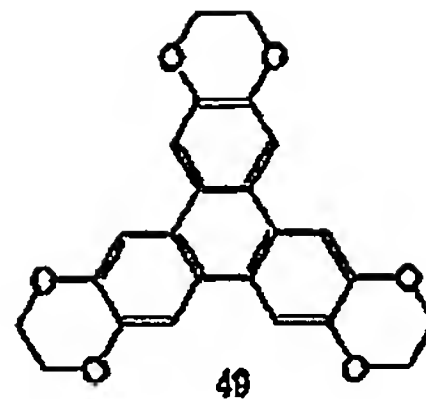
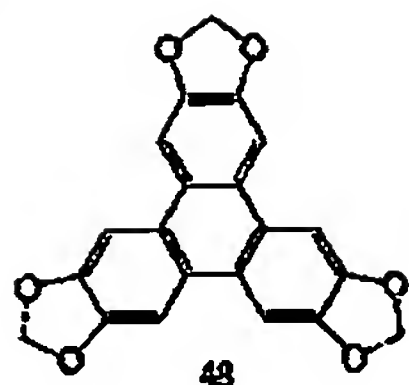
[化6]

(7)

特開2003-201263

11

12



【0024】本発明で用いられる酸化剤は塩化第二鉄、臭化第二鉄等のハロゲン化第二鉄が挙げられ、特に好ましくは塩化第二鉄である。また、これらの酸化剤は水和物を用いた場合は反応時間が長くなるため、無水物が好ましい。酸化剤の使用量は、通常反応基質1モル当たり0.1～10モル、好ましくは2.0～5.0モル、更に好ましくは3.0～4.0モルである。

【0025】本発明で使用する有機溶媒は、反応に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、従来使用されているものを広く使用できる。好ましくは疎水性有機溶媒であり、スルホラン等の親水性有機溶媒は好ましくない。具体的には、デカリン等の脂肪族炭化水素、酢酸ブチル、マロン酸ジメチル等のエステル類、モノクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、旭硝子（株）から市販されているアサヒクリン等のハロゲン化炭化水素混合物が挙げられる。なお、ハロゲン化炭化水素の場合、ジクロロメタンは前述の如く環境上の問題から好ましくなく、

本発明においては、ジクロロメタン以外のハロゲン化炭化水素が好ましく適用される。これらの溶媒の中で、特に好ましくはハロゲン化芳香族炭化水素である。使用する溶媒の量は、反応基質1.0モルに対して通常0.5～5.0リットル、好ましくは0.8～3.0リットル、更に好ましくは1.0～2.0リットルである。

【0026】本発明で用いる酸は、市販されている一般的な有機および無機の酸が使用可能である。具体的には、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、りん酸等が挙げられる。好ましくは有機または無機スルホン酸であり、更に好ましくは、工業的に汎用されているメタンスルホン酸またはエタンスルホン酸である。酸の使用量は通常反応基質1モルに対し、0.1～5.0モル、好ましくは0.2～2.0モル、更に好ましくは0.3～1.0モルである。なお、酸化剤としてハロゲン化第二鉄を用いた場合、反応の進行に伴いハロゲン化水素が生成する。しかしながら、本発明

(8)

特開2003-201263

13

14

においてはこのような反応系内で生じた酸を利用するのではなく、別途反応系に添加されたプロトン酸により発明の効果がもたらされるものである。

【0027】添加の順番は、水以外のもの（有機溶媒、酸化剤、酸、1,2-ジ置換ベンゼン）を仕込んだ後、最後に水を添加するのが好ましい。水の添加が酸や1,2-ジ置換ベンゼン、酸化剤の添加の前であると、収率が低下する。添加する水の比率は有機溶媒の体積に対し、1/100～15/100、好ましくは3/100～10/100である。

【0028】反応温度は通常-30℃から使用する溶媒の沸点の範囲であればよいが、反応温度が高いと生成物および酸化剤が系内で固化するため、好ましくは0～10℃である。反応時間は通常5分～10時間であり、ほとんどの場合2～4時間で反応が完結する。

【0029】本発明で得られる2,3,6,7,10,11-ヘキサ置換トリフェニレン化合物は、慣用されている方法により反応混合物から容易に短時間で単離精製が可能である。例えば反応終了後、アセトニトリルと水を添加して目的物を析出させ、これを濾過することにより単離する事ができる。

【0030】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、純度は高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により測定している。

【0031】実施例1（2,3,6,7,10,11-*

表-A

	反応時間 (hr)	反応温度 (℃)	収率 (%)	純度 (%)
実施例1	4.0	10℃以下	93.0	98.5
実施例2	0.5	25	90.1	98.1
比較例1	4.0	25	55.3	95.2
	20.0	25	91.7	98.0

【0035】表-Aより、プロトン酸の添加および水の添加によって、室温以下の温度で短時間に反応が完結し、高収率で目的物を得ることが可能であることがわかる。

【0036】実施例3～5および比較例2～3

表-B

	水添加率 (%)	収率 (%)	純度 (%)
実施例1	9.1	93.0	98.5
3	2.0	82.3	98.6
4	3.0	89.3	98.8
5	5.0	90.1	98.8
比較例2	0	83.2	97.2
3	18.2	74.3	97.8

【0038】表-Bより、有機溶媒に対する水に添加率 50 がおよそ1～15%の範囲で効果が発現することがわか

*ヘキサメトキシトリフェニレンの合成)

モノクロロベンゼン200ml、無水塩化第二鉄82.2g (506.8mmol)、メタンスルホン酸6.96g (72.4mmol)、1,2-ジメトキシベンゼン20g (144.8mmol)を添加した後、水18.2mlを添加し10℃以下で4時間攪拌した。反応終了後、アセトニトリル150mlと水100mlを加えて水層を除去した。更にアセトニトリル100mlを添加し、析出した結晶を吸引濾過した。濾別した結晶を40℃で6時間送風乾燥し、目的物の淡灰色粉状物1.3g (収率93.0%、純度98.5%)を得た。

【0032】実施例2（2,3,6,7,10,11-ヘキサメトキシトリフェニレンの合成)

反応温度を25℃、反応時間を30分とした他は実施例1と同様の方法で目的物を合成し、目的物の淡灰色粉状物17.3g (収率90.1%、純度96.2%)を得た。

【0033】比較例1

特開平9-40596号に記載されているのと同様の方法で比較実験を行った。すなわち、1,2-ジメトキシベンゼン20g (144.8mmol)および無水塩化第二鉄47.2g (288mmol)をジクロロメタン200mlに溶解し、25℃で4時間または20時間反応させた。その結果を実施例1,2の結果と共に表-Aに示す

【0034】

【表3】

※水の添加量を変え、反応時間を4時間とした以外は実施例1と同様の方法で目的物を合成した。表-Bに溶媒に対する水の添加率およびその結果を示す。

【0037】

【表4】

(9)

特開2003-201263

15

16

る。

* 果を表-Cに示す。

【0039】実施例6~7

【0040】

水を添加する順番を変更し、反応時間を4時間とした以

【表5】

外は実施例1と同様の方法で目的物を合成した。その結

表-C

	水の添加順	収率 (%)	純度 (%)
実施例1	1, 2-ジメトキシベンゼン仕込後	93.0	98.5
6	クロルベンゼン仕込み後	73.7	98.2
7	メタンスルホン酸仕込み後	87.0	98.5

【0041】表-Cより、反応系中に水を最後に添加し、10%加しなかった以外は実施例1と同様の方法で、目的物を合成した場合に最も効果が大きいことがわかる。

合成した(比較例4)。その結果を表-Dに示す。

【0042】実施例8~11および比較例4

【0043】

添加する酸の種類を変えた以外は実施例1と同様の方法

【表6】

で目的物を合成した(実施例8~11)。また、酸を添

表-D

	酸	収率 (%)	純度 (%)
実施例1	メタンスルホン酸	93.0	98.5
8	硫酸	91.1	96.6
9	エタンスルホン酸	93.3	96.7
10	ベンゼンスルホン酸	90.6	97.2
11	p-トルエンスルホン酸	89.2	95.0
比較例4	未添加	84.0	90.1

【0044】酸を添加した場合に比べ、酸未添加の比較例4では純度が低く、異性体の生成も認められた。これは液晶として用いた場合にその性能を大幅に低下させる。この結果より、酸の添加によって純度が向上することがわかる。

★【0045】

【発明の効果】本発明によれば、工業的に有用であり、且つ専用設備が不要な、短時間で高収率、高純度の2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ置換トリフェニレン化合物の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

f-コード(参考)

C07D 487/14

C07D 487/14

493/12

493/12

493/20

493/20

// C07B 61/00

300

C07B 61/00

300

(72)発明者 園田 隆之

Fターム(参考) 4C050 AA08 BB05 CC05 DD01 EE06

神奈川県平塚市東八幡5-2-3 三協化学株式会社合成化学研究所内

FF01 GG01 HH01

(72)発明者 後藤 春良

4C071 AA04 AA08 BB02 BB08 CC15

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

EE04 EE06 FF02 FF05 LL07

4H006 AA02 AC24 AC28 BA28 BA36

BA52 BA56 BB12 BB31 BE51

GP03

4H039 CA41 CH10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.